

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-192708

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/889

B01J 23/76

C01B 3/40

(21)Application number : 08-359183

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA
CENTER
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1996

(72)Inventor : SHO IZUMI
NAKASHIZU SHIGENORI
TAKAOKA HISAO
YOSHIZAWA TAKASHI

(54) CATALYST FOR REFORMING OF CARBON DIOXIDE AND REFORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the lowering of the activity of a catalyst at the time of using gaseous starting material contg. unsatd. hydrocarbon and H₂S and to efficiently reform CO₂ by carrying Ni on an alumina composite carrier contg. one or more kinds of metal oxides selected from among oxides of groups III and VII metals of the Periodic Table and oxides of Lanthanoids.

SOLUTION: Nickel is carried on an alumina composite carrier contg. one or more kinds of metal oxides selected from among oxides of groups III and VII metals of the Periodic Table and oxides of Lanthanoids to obtain the objective catalyst for reforming of CO₂ with hydrocarbon, especially lower hydrocarbon contg. H₂S. The amt. of the metal oxides is 5-40wt.% of that of the carrier. The carrier has 60-160m²/g specific surface area and 0.1-0.7ml/g pore volume. The group III metals are, e.g. Sc and Y, the group VII metals are, e.g. Mn and the lanthanoids are, e.g. La and Ce.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.06.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-192708

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶
B 0 1 J 23/889
23/76
C 0 1 B 3/40

識別記号

F I
B 0 1 J 23/84 3 1 1 M
23/76 M
C 0 1 B 3/40

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-359183

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 12 月 29 日

(71) 出願人 590000455
財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 9 号
(71) 出願人 000105567
コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦 1 丁目 1 番 1 号
(72) 発明者 庄 泉
埼玉県草加市花栗 4-20-2-203
(72) 発明者 中静 茂徳
埼玉県比企郡嵐山町千手堂 39-35
(72) 発明者 高岡 尚生
埼玉県春日部市花積 225-6
(74) 代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外 1 名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素の改質用触媒及び改質方法

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素改質用触媒と、この触媒を用いて、不飽和炭化水素や硫化水素を含む原料ガスにより、硫黄被毒による触媒活性の低下を抑制しながら、二酸化炭化の水素改質を高収率で行うことができる二酸化炭素改質法を提供する。

【解決手段】 周期表第 3 族、第 7 族、及びランタノイド金属の酸化物から選ばれる 1 種以上を含むアルミナの複合担体にニッケルを担持したものである。この触媒の存在下、不飽和炭化水素や硫化水素を含む原料ガスを用いて二酸化炭素の改質を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期表第3族、第7族金属酸化物、及びランタノイド金属酸化物から選ばれる1種以上の金属酸化物を含有するアルミナの複合担体に、ニッケルを担持してなる二酸化炭素の改質用触媒。

【請求項2】 周期表第3族、第7族金属酸化物、及びランタノイド金属酸化物から選ばれる1種以上の金属酸化物量が複合担体全体の5～40wt%であることを特徴とする請求項1記載の二酸化炭素の改質用触媒。

【請求項3】 複合担体の比表面積が $60 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.1 \sim 0.7 \text{ ml/g}$ であることを特徴とする請求項1～2記載の二酸化炭素の改質用触媒。

【請求項4】 請求項1～3記載の触媒の存在下、硫化水素を含む原料ガスを用いることを特徴とする二酸化炭素の改質方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素、特に硫化水素を含む低級炭化水素による二酸化炭素の改質用触媒と、この触媒を用いる二酸化炭素の改質方法とに関する。

【0002】

【技術背景】近年、炭酸ガスは、地球温暖化の主要原因物質であることから、排出の削減、有効利用が課題とされている。このため、炭酸ガスの電気的還元法、接触水素還元法、あるいは光合成法の原料としての使用等の化学的変換方法が検討されている。例えば、メタン等の飽和炭化水素を原料として、炭酸ガスを工業的に有用な合成ガスである水素と一酸化炭素に変換する方法（すなわち、炭化水素による二酸化炭素の改質法）がある。

【0003】一方、資源の有効利用に関し、石油重質成分等がガス化された低級炭化水素の利用も課題となっている。炭酸ガス改質の原料としての使用もその一つの案であるが、重質油のガス化生成物は、メタンの他、不飽和炭化水素や硫化水素をも含み、以下のような理由により、二酸化炭素改質の原料としての使用は困難とされている。

【0004】すなわち、従来の炭化水素による二酸化炭素改質用触媒としては、アルミナ等にニッケルを担持したニッケル系触媒、アルミナ等にルテニウム、ロジウム、白金等の貴金属を担持した貴金属系触媒が知られている。しかし、ニッケル系触媒は、一般には、その炭化水素からの脱水素能力により、触媒上に炭素析出が起り易く、従って活性低下も起り易い。一方、貴金属系触媒は、炭化水素からの脱水素能力が低いので、炭素析出の抑制作用を持ち、ニッケル系触媒と比較して、炭素の析出が少なく、活性の維持も容易ではあるが、硫化水素等の硫黄分により被毒され易い。

【0005】以上のようなことから、不飽和炭化水素や

硫化水素を含むガスを二酸化炭素改質反応の原料として使用する際の、触媒被毒による活性低下を抑制することができる触媒が望まれている。

【0006】

【発明の目的】本発明は、不飽和炭化水素や硫化水素を含む原料ガスを用いても、触媒活性の低下が抑制でき、より効率的に二酸化炭素の改質を行うことができる触媒と、この触媒を用いる二酸化炭素の改質法を提供することを目的とする。

【0007】

【発明の概要】上記目的を達成するために、本発明の触媒は、周期表第3族、第7族金属酸化物、及びランタノイド金属酸化物から選ばれる1種以上の金属酸化物を含有するアルミナの複合担体に、ニッケルを担持してなることを特徴とする。また、本発明の改質法は、上記触媒の存在下、硫化水素を含む原料ガスを用いることを特徴とする。この原料ガスは、不飽和炭化水素を含んでいてもよい。なお、本発明における周期表の族は、「化学」45巻5号（1990）314頁（化学同人社発行）に記載の新IUPAC方式による。

【0008】本発明における第3族金属酸化物としては、スカンジウム、イットリウム等の酸化物が使用でき、特にイットリウムの酸化物が好ましく使用できる。第7族金属酸化物としては、マンガンの酸化物が好ましく使用できる。ランタノイド金属酸化物としては、ランタン、セリウム等の酸化物が使用できる。

【0009】周期表第3族、第7族金属酸化物及びランタノイド金属酸化物は、これ（酸化物）を直接アルミナに複合させることもできるが、前駆体としての塩化物、硝酸塩等を複合させた後、複合体（担体）上で酸化させて酸化物に変換することもできる。また、アルミナは、これ（アルミナ）を直接使用することもできるが、アルミニウムイソプロポキシド等のアルコキシドを前駆体として用い、この前駆体を周期表第3族、第7族金属酸化物、及びランタノイド金属酸化物から選ばれる1種以上又はその前駆体と複合し、この複合物を酸化することによりアルミナとすることもできる。

【0010】アルミナとの複合担体における周期表第3族、第7族金属酸化物、及びランタノイド金属酸化物から選ばれる1種以上の量は、複合担体基準で、5～40wt%、好ましくは15～35wt%、より好ましくは18～27wt%である。金属酸化物量がこれより少ないと、耐硫黄性が悪くなり、これより多いと触媒の強度が低下する他、比表面積及び細孔容積も低下する。本発明の触媒の耐硫黄性及び触媒活性は、上記範囲内において、特に優れたものとなる。

【0011】複合担体の比表面積は、 $60 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ である。細孔容積は、 $0.1 \sim 0.7 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.6 \text{ ml/g}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 0.5 \text{ ml/g}$

gである。比表面積、細孔容積がこれより小さいと、触媒の活性が低下し、これより大きいと、触媒強度が不十分となる。

【0012】複合担体の調製方法は、特に制限せず、例えば、(1)前記金属酸化物を水、メタノール、エタノール、アセトン等の溶媒に分散させて混練し、これを焼成する方法、(2)前記金属の塩化物、硝酸塩等の前駆体の混合液をpH調整し、生成する共沈物を焼成する方法、あるいは(3)前記金属酸化物を単に機械的に混合して焼成する方法等が挙げられる。このときの焼成温度は、好ましくは800～1300℃、より好ましくは900～1200℃である。焼成温度がこれより低いと触媒の強度が不十分となり、これより高いと焼結を起こす。

【0013】ニッケルの担持量は、触媒基準で、5～60wt%、特に10～30wt%とするのが好ましい。ニッケルの担持量がこれより少ないと、活性点量が少なくなり、これより多いと、活性点量の飽和や分散性の低下を招く。

【0014】ニッケルを上記の複合担体に担持する方法も、特に制限せず、例えば、含浸法等の公知の方法が用いられる。ニッケル担持後の複合担体は、好ましくは600～1000℃、より好ましくは700～900℃で焼成する。焼成温度がこれより低いと触媒強度が不十分になり、これより高いと焼結を起こす。

【0015】このようにして調製される本発明の触媒は、二酸化炭素の改質反応に供する前に還元することが重要であり、この還元方法としては、本発明の触媒を乾燥した後、還元ガスを用い、二酸化炭素改質反応用の装置内で行うのが好ましい。

【0016】還元ガスとしては、純水素、純水素と水蒸気の混合ガス、一酸化炭素を用いることができ、純水素ガスを用いるのが好ましい。還元温度は、二酸化炭素の改質反応温度でよいが、担持金属が凝集しないように、より低い温度で行うことが好ましい。

【0017】本発明の二酸化炭素の改質法は、上記触媒の存在下、硫化水素を含む原料ガスを用いて行う。この原料ガスは、不飽和炭化水素を含んでいてもよい。不飽和炭化水素は、炭素数2～6の直鎖、分岐鎖、環状のものであれば、触媒性能への影響が少なく好ましい。特に、エチレン、プロペン、ブテン等が、触媒性能にほとんど影響を与えない。不飽和炭化水素の量は、特に制限されないが、原料ガス中の全炭化水素の50モル%以下が好ましい。硫化水素の量も、特に制限されないが、原料ガス中の100モルppm以下、特に10モルppm以下が触媒被毒観点から好ましい。

【0018】上記の原料には、飽和炭化水素が含まれていてもよい。この飽和炭化水素は、特に制限されないが、炭素数1～6の直鎖、分岐鎖、環状のものが好ましく、特に、メタン、エタン、プロパン、これらの混合物

が好ましい。飽和炭化水素の量も特に制限されず、原料ガス中の全炭化水素の50モル%以上が好ましい。

【0019】上記の原料としては、減圧残渣油等の重質油を水蒸気改質して得られる生成ガス(代替天然ガス)が好ましく用いられる。この代替天然ガスの組成は、通常、飽和炭化水素10～30モル%、不飽和炭化水素1～50モル%、硫化水素0.5～100ppm、水素10～60モル%、一酸化炭素1～20モル%程度である。すなわち、本発明の方法における原料には、不飽和炭化水素、硫化水素の他、飽和炭化水素、水素、一酸化炭素が含まれていてもよい。

【0020】二酸化炭素の供給量は、特に制限されないが、二酸化炭素のモル数/原料ガス中の全炭化水素の炭素のモル数(CO_2/C)が0.5～5.0程度とすることが好ましく、より好ましくは1.2～2.8、更に好ましくは1.5～2.5程度とすることが、炭素の析出が少なく、転化率が高く、適している。

【0021】本発明の二酸化炭素改質法における反応温度は、好ましくは500～1200℃、より好ましくは800～1000℃である。圧力は、炭素析出抑制の点から好ましくは0.1～10気圧、より好ましくは常圧程度である。原料ガス及び二酸化炭素の総供給速度は、好ましくは $\text{GHSV} 500 \sim 25000 \text{ h}^{-1}$ 、より好ましくは $1000 \sim 18000 \text{ h}^{-1}$ である。

【0022】本発明の二酸化炭素改質法により水素及び一酸化炭素が生成するが、これらは、両者の混合状態のまま合成ガスや燃料ガス等に利用できる他、圧力スウィング吸着等の分離手段により両者をそれぞれ分離して回収することもできる。

【0023】以上の本発明の二酸化炭素改質法によれば、不飽和炭化水素や硫化水素を含む原料ガスを用いて、硫黄被毒による触媒活性の低下を、効果的に抑制しながら、二酸化炭素改質反応を高収率で行うことができる。これは、この改質法に用いる本発明の触媒中の、周期表第3族、第7族、ランタノイド金属の酸化物成分が、原料ガス中の硫化水素、その他の硫黄化合物を吸着・吸収するため、活性成分のニッケルが被毒され難くなり、寿命が延長することによると推測される。

【0024】また、本発明の二酸化炭素改質法における原料ガスとしては、資源として貴重な天然ガスのみならず、重質油の水蒸気改質等で得られるガス、その他広範囲のガスを、支障なく用いることができる。従って、本発明の二酸化炭素改質法は、これらの接触改質反応に好ましくない成分含有原料ガスから、工業的に有益な水素及び一酸化炭素を合成することができる方法とすることができる。

【0025】

【実施例】実施例及び比較例において、生成ガスは、ガスクロマトグラフィーにより分析した。また、表中の炭化水素の転化率は、次式によって求めたものである。

【0026】

【数1】炭化水素転化率(%) = (原料中の炭化水素のモル数 - 生成ガス中の炭化水素のモル数) × 100 / (原料中の炭化水素モル数)

【0027】実施例1

酸化セリウム粉末20g、酸化アルミニウム80gを乳鉢で充分混合した後、約40mlの水を加えてさらに混練した。このペースト状の混合物を、約2.7kPaの減圧下、60℃に加温して、水分を除去した。これを、110℃に保った乾燥器で予備乾燥した後、電気炉を用いて900℃で3時間焼成し、複合担体を得た。この複合担体20gを、硝酸ニッケル九水和物15gを37mlの水に溶解した水溶液に1時間浸漬し、残液を除去後、約2.7kPaの減圧下で40～50℃に加温して、水分を除去した。これを、10容量%のアンモニア水中に加えて40℃に保ち、2時間攪拌し、ニッケルを不溶・固定化した後、汙別し、純水により充分洗浄した。この後、これを、真空乾燥器中50℃で8時間乾燥し、空气中700℃で3時間焼成し、触媒A(酸化セリウム量：複合担体基準で、20wt%)を調製した。この触媒の比表面積は133.7m²/g、細孔容積は0.297ml/gであった。

【0028】この触媒4mlをステンレス製反応管に充填し、温度を900℃に昇温する過程で水素を常圧にて約4時間供給し還元処理を行った。その後、メタン及びエチレンを各々14モル%、水素を22モル%、一酸化炭素を7モル%、二酸化炭素を43モル%、硫化水素50ppmを含む原料ガス1と、メタンを28モル%、水素を22モル%、一酸化炭素を7モル%、二酸化炭素を43モル%、硫化水素50モルppmを含む原料ガス2を、それぞれ900℃、常圧にて、GHSV約4700h⁻¹で供給し、7時間反応させた。この結果(転化率)を表1及び表2に示す。

【0029】酸化セリウムの量を変えて、同じ方法で触媒Aシリーズ(酸化セリウム量：複合担体基準で、5、10、15、25wt%)を調製した。これらの触媒Aシリーズを、原料ガス1を用い上記と同様の条件で反応させ、反応7時間時点の相対活性を図1に示す。ここで、相対活性とは、担体がアルミナのみ触媒(比較例1の触媒D)の転化率を100としたときの、それぞれの触媒の活性を言う。

【0030】実施例2

酸化セリウム粉末20gに代えて酸化イットリウム粉末20gを用いた以外は実施例1と同様にして触媒B(酸化イットリウム量：複合担体基準で20wt%)を調製した。この触媒Bの比表面積は116.7m²/g、細孔容積は0.313ml/gであった。

【0031】この触媒B4mlをステンレス製反応管に充填し、原料ガス1について実施例1と同様にして還元処理及び二酸化炭素改質反応を行った。結果を表1に示す。

す。

【0032】酸化イットリウムの量を変えて、同じ方法で触媒Bシリーズ(酸化イットリウム量：複合担体基準で、5、10、15、25wt%)を調製した。これらの触媒Bシリーズを、原料ガス1を用い上記と同様の条件で反応させ、反応7時間時点の相対活性を図1に示す。

【0033】実施例3

酸化セリウム粉末20gに代えて酸化マンガン粉末20gを用いた以外は実施例1と同様にして触媒C(酸化マンガン量：複合担体基準で20wt%)を調製した。この触媒Cの比表面積は82.13m²/g、細孔容積は0.136ml/gであった。

【0034】この触媒C4mlをステンレス反応管に充填し、原料ガス1について実施例1と同様にして還元処理及び二酸化炭素改質反応を行った。結果を表1に示す。

【0035】酸化マンガンの量を変えて、同じ方法で触媒Cシリーズ(酸化マンガン量：複合担体基準で、5、10、15、25wt%)を調製した。これらの触媒Cシリーズを、原料ガス1を用い上記と同様の条件で反応させ、反応7時間時点の相対活性を図1に示す。

【0036】比較例1

担体として酸化アルミニウム100gのみを用いた以外は実施例1と同様にして触媒Dを調製した。この触媒D4mlをステンレス反応管に充填し、原料ガス1及び原料ガス2について実施例1と同様にして還元処理及び二酸化炭素改質反応を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0037】比較例2

担体として酸化セリウム100gのみを用いた以外は実施例1と同様にして触媒Eを調製した。この触媒E4mlをステンレス反応管に充填し、原料ガス1について実施例1と同様にして還元処理及び二酸化炭素改質反応を行った。結果を表1に示す。

【0038】比較例3

担体として酸化イットリウム100gのみを用いた以外は実施例1と同様にして触媒Fを調製した。この触媒F4mlをステンレス反応管に充填し、原料ガス1について実施例1と同様にして還元処理及び二酸化炭素改質反応を行った。結果を表1に示す。

【0039】比較例4

担体として酸化マンガン100gのみを用いた以外は実施例1と同様にして触媒Gを調製した。この触媒G4mlをステンレス反応管に充填し、原料ガス1について実施例1と同様にして還元処理及び二酸化炭素改質反応を行った。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

原料ガス1

触 媒		炭化水素転化率 (%)	
		反応開始経過時間	
		1 時間	7 時間
(実施例の触媒)			
A	Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	99.71	90.01
B	Ni/Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	99.73	90.23
C	Ni/MnO ₂ /Al ₂ O ₃	99.70	92.52
(比較例の触媒)			
D	Ni/Al ₂ O ₃	99.72	55.42
E	Ni/CeO ₂	85.21	20.15
F	Ni/Y ₂ O ₃	99.70	70.06
G	Ni/MnO ₂	21.70	20.48

【0041】

【表2】

原料ガス2

触 媒		炭化水素転化率（％）	
		反応開始経過時間	
		1 時間	7 時間
(実施例の触媒)			
A	Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	99.34	89.85
(比較例の触媒)			
D	Ni/Al ₂ O ₃	99.52	55.79

【0042】表1～表2及び図1により、本発明の触媒は、比較例の触媒に比べ、転化率が高いことが分かる。また、表2より、原料ガスに硫化水素が含まれていても高い転化率を維持すること、さらに、表1より、原料ガスに硫化水素に加えて不飽和炭化水素が含まれていても同様に高い転化率を維持することが分かる。

【0043】

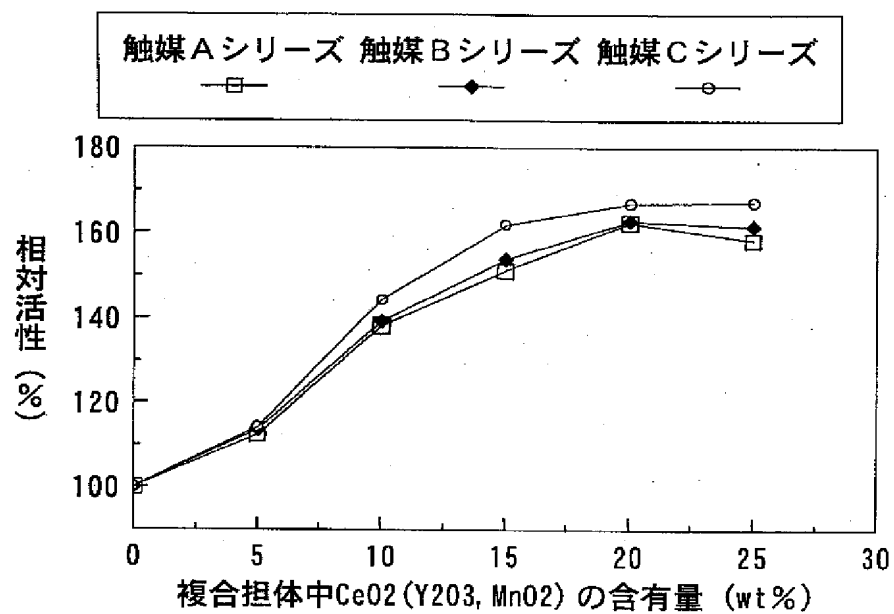
【発明の効果】本発明によれば、不飽和炭化水素や硫化水素等の接触改質反応に好ましくない成分を含む原料ガ

スを用いて、硫黄被毒による触媒活性の低下を抑制しつつ、二酸化炭素改質反応を高収率で行うことができる。また、本発明によれば、資源として貴重な天然ガスだけでなく、重質油の水蒸気改質から得られるガス等、広い範囲の不良品質のガスを、原料ガスとして有効に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 吉澤 隆

千葉県野田市岩名1-69-25